

OUR REF.: Dr.P./ra
(4) 96056

DÜSSELDORF, 10/09/1996

J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH & CO.
in D-73494 Ellwangen-Holzmühle

A Filtration Aid

The invention relates a filtration aid according to the preamble of claim 1, a process for its manufacture, and an application.

Filtration aids on a cellulose basis have been known for a long time ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3rd edition (1951), Volume 1, pages 492, keyword "Verfilzte Schichten", and 493, keyword "Filterungshilfsmittel"). Generally, filtration aids of pure cellulose cannot be prepared industrially. Nor are the filtering characteristics of cellulosic filtration aids sufficient in many cases. This is the case, in particular, in the difficult field of beverage filtration, specifically in the field of beer filtration, where the storage quality and the appearance of the product crucially depends on the filtration properties of the filtration aid employed. For this reason, the wood fibre materials known for technical filtration, which were only comminuted mechanically, i.e. were treated only physically, are not taken into consideration for beverage filtration because they emit extracted substances (colour, odour, flavour).

Usually, beer filtration is performed in two stages. The first stage, as a rule, is a precoat filtration in which the liquid passes a precoat of a filtration aid. This stage is frequently followed by a downstream second filtration, (a membrane, diatomaceous earth, etc.).

The decisive filtration aid for the precoat filtration in the beverage sector, specifically the beer sector, is diatomaceous earth. A large percentage of the beer produced worldwide is clarified by means of diatomaceous earth filtration. This is currently a total of more than 1.1 billion hl of beer.

The overall demand for filtration aids amounts to abt. 750,000 t annually, the far largest proportion of this amount being constituted by inorganic materials, i.e. said diatomaceous earth, perlite or bentonite. About 250,000 t to 300,000 t of this total amount are consumed by the beverage industry worldwide, largely by breweries, but also wine and fruit juice manufacturers.

The proportion of filtration aids which are based on regrowing organic raw materials (cellulose, wood fibre materials, etc.) has hitherto amounted only to abt. 20,000 t annually, although their use provides numerous advantages as compared to inorganic filtration aids.

Thus, the organic filtration aids concerned are natural materials the quality of which only varies within narrow limits and the occurrence of which can be renewed at regular intervals. In addition, using organic filtration aids neither involves hazards to health nor has adverse effects on the environment and nature. Pumps and delivery elements of the filtration plants are saved to the best way possible because of the non-abrasive characteristics. Finally, the exhausted filter cakes can be disposed off in a relative simple way in agriculture, by composting them or feeding them to animals.

As was mentioned already, however, organic filtration aids are more expensive, in part by a multiple, over diatomaceous earth, or they have filtration properties which do not fully match those of diatomaceous earth.

It is for this reason that organic filtration aids have not managed to push their way against diatomaceous earth till this date or were used, if at all, along with diatomaceous earth. (Article by J. Speckner "Cellulose als Filterhilfsmittel" in the journal "Brauwelt", year 124 (1984), issue 46, pages 2058 to 2066, particularly page 2062, left-hand column, top)).

However, diatomaceous earth increasingly proves to be problematic. Being a natural mineral substance, it is limited in occurrence. Thus, in the diatomaceous earth case, more and more inferior qualities have meanwhile to be resorted to in order to meet the large demand in the industry. However, this inevitably leads to increasing expenses in cleaning and processing the diatomaceous earth, which may have an adverse effect on its economic situation for a long run.

An even greater effect, however, lies in the fact that the users take an increasingly critical attitude towards the diatomaceous earth.

This can be attributed to the risk of many natural mineral materials and also the diatomaceous earth entering the lungs, which fact has to be taken very seriously from the occupational medicine's point of view. The World Health Organization (WHO) classified diatomaceous earth as a carcinogenic substance in 1988 following tests series with animals. Rigorous rules are applied in handling it, which are being respected and enforced more and more in Germany.

Another aspect lies in the fact that the disposal of diatomaceous earth becomes increasingly critical in industrial countries. Its becomes more difficult to dispose of it at dumping sites since it is classified as a special waste. Now that the new regulation on settlement waste is introduced the disposal situation is further aggravated for diatomaceous earth. In many cases, the disposal of diatomaceous earth used as a filtration aid already involves a cost of abt. DM 600.00 per t of diatomaceous earth if it is employed in the beer filtration and DM 1,500 per t of diatomaceous earth if it is employed in the technical filtration of problematic substances.

According to these urgent problems, also particularly in the field of beer filtration, it is the object of the invention to develop a diatomaceous earth surrogate as a filtration aid.

The object is achieved by the invention depicted in claim 1.

All sensory substances, i.e. the active colour-giving, odour-giving and/or flavour-giving substances are intended to be sufficiently removed from the filtration aid before it is used as a filtration aid so that none of these substances can pass over into the filtrate, to an appreciable extent and can impair its sensory properties. The particles are sufficiently neutralized in a sensory respect, so to speak, in order to serve as a filtration aid. It is essential here that treatment is just pursued only to the extent as is required for this purpose. The use of energy and chemicals remains within acceptable limits so that the product well economically compete with diatomaceous earth. Hence, the effect exerted is not so thoroughgoing as is the case in preparing cellulose from wood fibres. It was surprisingly found that a liquid treatment can achieve sufficient neutralization of the particles in a sensory respect with no need to simultaneously apply high pressures and temperatures, large amounts of pungent chemicals, and treatment periods lasting from many hours to some days.

Although the point to start from and the preferred field of use of the invention are beer and beverage filtration the invention is not limited to this application.

In the preferred embodiment of the inventive idea, the particles comprise wood particles (claim 2), e.g. wood fibres (claim 3) or specifically wood comminution residues (claim 4) and, hence, e.g. saw-dust, grinding dust, wood chips, chopping chips, milling waste, wood splinters and the like.

In the preferred embodiment of the invention, the particles were treated with a dilute lye (claim 5). However, this does not preclude a treatment with a dilute acid (claim 6), an organic or inorganic solvent (claim 7) or only with water (claim 8) where the known rules provide that longer exposure periods and a higher temperature have to compensate for the lower solubilizing power.

The wood particles which may constitute the filtration aid accordingly are still intended to have a woody nature, i.e. the lignin is not supposed to have virtually been picked out of the raw material/wood quantitatively as happens in cellulose manufacture in the sulfite or sulfate process because of a treatment for many hours at an increased pressure at temperatures going far beyond 100 °C.

In particular, the time of treatment for the invention may be relatively short, specifically in lye treatment, i.e. less than two hours so that it differs by nearly one order of magnitude from the time of treatment in cellulose manufacture. The aim is to remove only those proportions of the wood which are undesirable with regard to the application as a filtration aid, i.e. which exert a flavour-giving, odour-giving and/or colour-giving effect in the filtrate. The proportions concerned are not primarily lignine, but are compounds such as etherial oils, terpene oils, and terpenoids, tannic acid, fats and waxes, phenolic substances (lignans, phenyl propanes, cumarin), stilbenes, flavonoids and the like which constitute an amount of abt. 4 to 5 per cent by weight of the dry wood. It has been shown that these compounds can be leached out of the wood or may even be inactivated by a treatment with dilute lyes or acids already at ambient temperatures at an atmospheric pressure to such an extent that the treated wood particles are adequately neutral in a sensory respect for practical use as filtration aids. What matters is not that residues of the undesirable type cannot be found any more in a severe analysis, but that a beer or other beverage filtered with the filtration aid does not allow to smell any woody flavour or woody scent or to perceive any brown discoloration in the sensory test.

It is especially with wood particles as an initial product that the inventive filtration aid can be provided in a particularly economical way. The cost are expected to

be the same order of magnitude as the cost of diatomaceous earth, but should be only about one third of the cost of pure cellulose.

Also, it seems to be the case that the wood particles which are treated in the inventive way are given a superficially roughened or rugged structure which beneficially influences the filtration properties.

The entire volume of each individual wood chip is caught during the treatment, which can last a short time relative to the treatment periods for cellulose preparation, because sensory neutrality is maintained to a certain extent if the product is further ground after the lye treatment. Hence, there are absolutely no non-treated areas in the interior that would be exposed by further grinding and then could impart a woody taste or woody scent to the filtrate.

The filtration properties are largely determined by the grinding process. In case of fine grinding the permeability of the filtering layer is lower, as a rule. In addition, the shape of particles is acted on by the grinding process (micronizing, fibrillation). If the cellulose products are fibrous these may be fibrillated more or less. However, grinding may also be effected in several steps if a first grinding process for particle preparation is followed by another grinding process after treatment or before or after drying.

According to claim 9, the filtration aid may contain at least two proportions of the particles comminuted according to two different techniques with a view to setting the filtration properties so as to meet the requirements.

Under the same aspect, the filtration aid may contain at least two proportions of the particles comminuted to different dimensions (claim 10) and/or at least two particle types prepared from different initial materials (vegetable fibres).

Likewise, the filtration aid may contain other proportions which do not take an influence on filtration properties, e.g. starch (claim 12).

It may also be a mixture with other filtration active proportions not consisting of vegetable fibres (claim 13), specifically with mineral filtration active proportions (claim 14), namely with diatomaceous earth, which would have the effect to reduce the diatomaceous earth proportion and, thus, the concurrent problems mentioned at the beginning.

According to claim 16, the maximum particle dimension of the filtration aid, when employable, is supposed to be less than 1.0 mm.

Since particles are prepared by grinding they are not of a sharply defined size, but have a size distribution which approximately follows a Gauss curve. The position of the maximum of this curve should be construed to be the largest particle measure here.

The inventive filtration aid may be employed for forming precoating filter layers in the same way as was the case for diatomaceous earth before.

The invention also relates to a technique according to claim 17 for the preparation of a filtration aid wherein the particles are digested in the processing liquid during an exposure period.

A temperature range to be considered for particle treatment is the range of ambient temperature which admittedly does not require an expenditure in heating energy, but longer treatment times.

Another practicable range involving shorter treatment times is 50 – 130 °C (claim 19).

An important process feature in treating the particles, however, is that treatment may also take place at temperatures below 100 °C and, at the same time, at an atmospheric pressure (claim 20), which significantly simplifies the plant needed to prepare the filtration aid.

The preferred mode of operation according to claim 21, using dilute lye at an atmospheric pressure at temperatures ranging from 70 °C to 90 °C, which makes unnecessary a temperature which is markedly increased, but is below the boiling point, and the use of pressure vessels, leads to a usable filtration aid at a minimum of expenditure in equipment and energy.

A "dilute lye" is intended to signify an aqueous solution which contains a proportion of from 5 to 10 % by weight of the dry lye (claim 22).

The preferred embodiment of the invention uses caustic soda solution (claim 23).

Apart from the pressure and temperature, the exposure period depends on the solubilizing power of the processing liquid for the undesirable ingredients and will be longest if water is the processing liquid. If the processing liquid is a dilute lye the exposure periods envisaged are not in the range of seconds, but an exposure period which is short as compared to the exposure periods necessary in cellulose manufacture which range from several hours to some days. The exposure period, in part, depends on the particle size.

For the rest, the period is measured such as to be just sufficient to remove the decisive sensory substances from the particles, particularly from the wood particles. The latter aim is achieved if a maximum of 10 % by weight of the wood ingredients is removed (claim 24) whereas the aim in cellulose preparation is to remove mostly more than 30 % of the wood ingredients.

For a lye treatment, the exposure period may specifically range between 5 and 120 minutes (claim 25).

The material density, i.e. the weight proportion of the particles in the dilute lye, may amount from 5 to 15 % under the action of the lye.

The particles may be washed, neutralized, and dried after the exposure period (claim 27).

The particle size may be up to 10 mm, preferably from 0.5 to 1.0 mm, during the treatment (claim 28).

As mentioned already, it is possible to continue comminuting the wood particles following the lye treatment and drying without abandoning its sensory harmlessness (claim 29).

To obtain clear-cut conditions with regard to the filtration properties, it is recommended, according to claim 30, that the wood particles should be graded following the lye treatment and drying, according to claim 30.

The invention is also embodied in using small-sized particles from vegetable fibres which, during an exposure period, were subjected to a treatment with a liquid which removes the sensory active substances from the vegetable fibres, as filtration aids (claim 31), particularly after the particles were treated according to the process of claims 17 to 30 (claim 32).

A preferred use specifically is in beverage filtration, specifically beer filtration (claim 33).

For an examination of the efficiency exerted by the inventive treatment on the vegetable fibre particles, non-treated vegetable fibre particles (Lignocel C 120) were compared to vegetable fibre particles treated according to the invention (EFC 1; EFC 2; EFC 120).

To demonstrate the treated vegetable fibre particles, 330 g of wood fibre flour (particle range: 70 – 150 μm), 3,700 ml of water, and 15.8 g of solid sodium hydroxide were digested (reacted) in a mixing and conditioning reactor at 20 °C to 25 °C without

tempering them additionally and without agitating. The solid contents was less than 10 % by weight, the retention time was at least 16 hours, the pH of the aqueous lye was below 11.3 after 16 hours.

The caustic soda solution was filtered off by suction over a plastic filter, the pre-dried wet cake was suspended in hot water (70 °C) so as to achieve a solid contents of less than 15 % by weight. Neutralization was done with hydrochloric acid (32 % by weight) to achieve a final pH of from 4.0 to 7.0 and the solution was filtered off by suction over a plastic filter. The subsequent final wash was performed at least twice with 200 to 500 ml of hot water each (70 °C).

To determine the yield, this wet cake was applied as a coat 5 to 10 mm in thickness to a sheeting and was dried.

The whiteness and bulk weight were determined on this material.

The yield (atro) was at least 97 % by weight, i.e. a maximum of 3 % by weight of the ingredients of the wood fibre flour employed was leached out by the treatment with a lye.

Sensory testing was done in an aqueous suspension in which 1 g of the product had been suspended in 100 ml of water at 100 °C. This suspension was tested for its odour and flavour.

To obtain an idea of what is still contained of extractable substances in the non-treated wood particle material (Lignocel C 120), on one hand, and the wood particle material subjected to the lye treatment (EFC 1; EFC 2; EFC 120), on the other hand, the materials were subjected to extraction in a Soxhlet apparatus. The volume of the still-extractable ingredients contained in the material is a measure of the suitability of the materials as filtration aids for sensory extracting filtrations.

During extraction in the Soxhlet apparatus, 5 g of the product dried to a moisture content of less than 10 % by weight were extracted with 250 ml of ethanol/water (1 : 1) for 5 hours, and the content of extracted matter was determined by gravimetry.

Finally, the material tempered to a moisture content of less than 10 % by weight was subjected, according to a working specification of the Schenk company, to a test filtration at 20 °C during which the height of the wet cake, the Darcy value, the flow advance behaviour, and the water equivalent were determined.

The results of the tests are summarized in the appended table.

Evaluation in the sensory field is made according to value-range numbers. 0 means "good", 10 means "bad".

The same applies to the flavour which was rated to be maximally bad for the non-treated product Lignocel C 120.

While substantial differences cannot be established in the turbidity and colour of the extraction solution in the Soxhlet apparatus the volume extracted is an important point. The non-treated product Lignocel C 120 still allowed to extract 3.37 % whereas the corresponding values of the treated products are about 1.0 %. This means that a significant portion of the ingredients which are extractable and could possibly be annoying during the use of the product as a filtration aid have been leached out already by the relatively mild lye treatment.

Note the water equivalent which increased because of the lye treatment of the product and is a measure of the permeability of the filtration aid. The water equivalent is determined by means of a laboratory-scale pressure filter (50 mm in diameter) and a water overhead tank using level regulation. A difference of 2 m requires to be maintained between the level of the water in the water overhead tank and the filter bottom.

The laboratory-scale filter is provided with a wetted permeable cellulose layer (a Schenk D layer with the screen side turned down) and is closed. Subsequently, 25 g of filtration aid are suspended in 200 to 300 ml of pure water and are completely passed over to the laboratory-scale filter. The laboratory-scale filter is connected to the water overhead tank and is deaerated. 500 ml of water are filtered off after one minute and time is taken subsequently for the next 100 ml of the filtrate. The water equivalent results from the time taken as follows:

$$\text{Water equivalent} = \frac{480}{\text{Time in minutes}}$$

If a water equivalent results here which is less than 150 a determination is made as above, but using only 4 g of filtration aid. The result will then be

10

76.8

Water equivalent =

Time in minutes

Hence, the shorter is the time needed by a certain water volume to flow through the filtration layer the larger is the water equivalent. It is understood that provisions have to be made for exactly comparable water equivalents for equal wet cake heights.

Hence, the inventive treatment increases the permeability of the filtration layer formed from the filtration aid, or decreases the counter-pressure.

As ensues from the table the treatment provides for a product having a substantially improved water equivalent.

TABLE

Product	Moisture content wt. %	Odour	Flavour	Turbidity	Colour	Extracted matter wt. %	Whiteness	Bulk weight g/dm ³	Wet cake height mm	Darcy value	Flow advance behaviour	Water equivalent ml ⁻¹
<i>Lignocel</i> <i>C 120</i>	9.0	8	10 (bitter)	1 (nearly clear)	1 - 2 (no colour)	3.37	56.4	128	78 (25 g)	5.3	Good	770 (25 g)
<i>EFC # 1</i>	3.3	1	2-3 (mild)	0 (clear)	1 - 2 (no colour)	0.93	34.2	n.i.	21 (4 g)	7.3	Good	3934 (4 g)
<i>EFC # 2</i>	5.3	1	2-3 (mild)	0 (clear)	2 (no colour)	1.04	34.1	125	20 (4 g)	6.0	Good	3387 (4 g)
<i>EFC 120</i>	7.5	5	6 (neutral)	1 (clear)	2 - 3 (nearly no colour)	0.98	36.8	131	18 (4 g) 79 (25 g)	6.0 7.8	Good Good	3840 (4 g) 1125 (25 g)

OUR REF.: Dr.P./ra
(4) 96 056

DÜSSELDORF, 10/09/1996

J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH & CO.
in D-73494 Ellwangen-Holzmühle

Claims:

1. A filtration aid which comprises small-sized particles of vegetable fibres, characterized in that the particles were subjected to a liquid treatment which removes the sensory active substances from the vegetable fibres.
2. The filtration aid as claimed in claim 1, characterized in that the particles comprise wood particles.
3. The filtration aid as claimed in claim 2, characterized in that the particles comprise wood fibres.
4. The filtration aid as claimed in claim 3, characterized in that the particles comprise wood comminution residues.
5. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 4, characterized in that the wood particles were subjected to a treatment with a non-dilute lye.

6. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 4, characterized in that the wood particles were subjected to a treatment with a non-dilute acid.
7. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 4, characterized in that the wood particles were subjected to a treatment with an organic or non-organic solvent.
8. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 4, characterized in that the wood particles were subjected to a treatment with water.
9. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 8, characterized in that it contains at least two proportions of the particles that were comminuted according to different techniques.
10. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 9, characterized in that it contains at least two proportions of the particles that were comminuted to different dimensions.
11. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 10, characterized in that it contains proportions of particles which were prepared from at least two different initial materials.
12. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 11, characterized in that it contains other organic or inorganic proportions, which do not influence the filtration properties.
13. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 12, characterized in that it contains other filtration active proportions.
14. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 13, characterized in that it contains other filtration active mineral proportions.

15. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 14, characterized in that it contains diatomaceous earth.
16. The filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 15, characterized in that the maximum particle dimension of the filtration aid, when employable, is less than 1.0 mm.
17. A process for the preparation of the filtration aid as claimed in any one of claims 1 to 16, characterized in that the particles are digested with the processing liquid during an exposure period.
18. The process as claimed in claim 17, characterized in that the temperature of the processing liquid is in the range of the ambient temperature during treatment.
19. The process as claimed in claim 17 or 18, characterized in that the temperature of the processing liquid is 50 - 130 °C during treatment.
20. The process as claimed in any one of claims 17 to 19, characterized in that the temperature of the processing liquid is less than 100 °C during treatment and treatment is effected at an atmospheric pressure.
21. The process as claimed in claims 19 and 20, characterized in that treatment is effected with a non-dilute lye and the temperature of the lye is from 70 to 90 °C during treatment.
22. The process as claimed in claim 21, characterized in that the concentration of the dilute lye is from 5 to 10 % by weight.
23. The process as claimed in claim 21 or 22, characterized in that caustic soda solution is used as a lye.

24. The process as claimed in any one of claims 17 to 23, characterized in that the exposure period is timed so as to remove a maximum of 10 % by weight atrof of the wood ingredients.
25. The process as claimed in any one of claims 21 to 24, characterized in that the exposure period is from 5 to 120 minutes.
26. The process as claimed in any one of claims 21 to 25, characterized in that the material density is from 2 to 14 % during the action of the lye.
27. The process as claimed in any one of claims 17 to 26, characterized in that the particles are washed, neutralized, and dried after the exposure period.
28. The process as claimed in any one of claims 17 to 27, characterized in that the particle size is up to 10 mm, preferably from 0.5 to 1.0 mm, during treatment.
29. The process as claimed in any one of claims 17 to 28, characterized in that the particles continue to be comminuted following the treatment and before or after drying.
30. The process as claimed in any one of claims 17 to 28, characterized in that the wood particles are graded following the treatment and drying.
31. The use of small-sized particles from vegetable fibres that were subjected to an exposure period of a liquid treatment which removes the sensory active substances from the vegetable fibres, as a filtration aid.
32. The use of small-sized particles from vegetable fibres that were prepared according to any one of claims 17 to 30, as a filtration aid.
33. The use as claimed in claim 31 or 32 in beverage filtration, specifically beer filtration.

OUR REF.: Dr.P./ra/Wa
(4) 96 060

DÜSSELDORF, 10/09/1996

RETTENMAIER & SÖHNE GMBH & CO.
in D-73494 Ellwangen-Holzmühle

Abstract:

The filtration aid comprises small-sized particles from vegetable fibres that were subjected to the exposure period of a liquid treatment which removes the sensory active substances from the vegetable fibres.

Munich, May 15, 1998
Remote calls: (089) 2195-2822

File No.: 197 10 315.4-27
Applicant's No.: 7950039
Herzog

Patent Attorneys
Palgen und Kollegen
Mulvanyst. 2

Your ref.: 96 060 (4) P/e1

D-40239 Düsseldorf

Decision on a grant

A Patent which is valid from 14/03/1997 onwards and the title of which is

Filtration aids

with the documents as listed up in the appended photocopy of the form P2480 that forms part of this decision,

is granted

for the application No. 197 10 315.4-27 of Mr./Mrs./Company

Herzog, Stefan, 80333 Munich, DE;

The number of the Patent is 19710315.

As was requested the inventor will not be named.

Reference is made overleaf to information on the means and period of appeal.

Examination office for Class B01D

Dipl.-Ing Flasskamp

Acknowledgement of receipt

PALGEN, SCHUMACHER & KOLLEGEN
P A T E N T A N W Ä L T E

Herrn
Jürgen Fritsche
Dipl.-Übersetzer und Dolmetscher
Schulstraße 38

09125 Chemnitz

DIPL.-PHYS. DR. PETER PALGEN
DIPL.-PHYS. DR. H. SCHUMACHER

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS

Essen, den 9. September 2002

Unser Zeichen:

99 758 PP/sch

Übersetzungen ins Englische

Sehr geehrter Herr Fritsche,

Im Nachgang zu unserem Schreiben vom 4. September 2002 übersenden wir Ihnen noch zusätzlich die Exhibits L, M und N mit der Bitte um Übersetzung ins Englische.

Wir wissen sehr wohl, daß der Gesamtumfang jetzt recht bedeutend geworden ist und unsere ursprüngliche Schätzung weit übertrifft.

Wir können aber folgendes bemerken: die Exhibits F, H und L sind lediglich verschiedene Entwurfsstufen ein und derselben Sache. Sie stimmen inhaltlich weitgehend überein und brauchen nicht jedesmal separat übersetzt zu werden. Es müssen lediglich die Änderungen eingeführt werden.

Exhibit K, d.h. die DE 197 10 315 C2 brauchen Sie nicht zu übersetzen.

Mit freundlichen Grüßen
PALGEN, SCHUMACHER & KOLLEGEN

Anlagen

(Dr. Palgen)

DÜSSELDORF · ESSEN

PATENTANWÄLTE

DIPL.-PHYS. DR. PETER PALGEN
DIPL.-PHYS. DR. H. SCHUMACHER

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

UNSER ZEICHEN: Dr.P./ra/Wa
(4) 96 060

DÜSSELDORF, den 10.09.1996

RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO.
in 73494 Ellwangen-Holzmühle.

Filterhilfsmittel

Die Erfindung bezieht sich auf ein Filterhilfsmittel nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine Verwendung.

Filterhilfsmittel auf Cellulosebasis sind seit langem bekannt ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3. Aufl. (1951), erster Band, Seiten 492, Stichwort "Verfilzte Schichten" und 493, Stichwort "Filterungshilfsmittel"). Filterhilfsmittel aus reiner Cellulose sind im allgemeinen nicht wirtschaftlich darstellbar. In vielen Fällen sind auch die Filtrationseigenschaften von cellulosischen Filterhilfsmitteln nicht ausreichend. Dies ist besonders auf dem schwierigen Gebiet der Getränkefiltration der Fall, insbesondere auf dem Gebiet der Bierfiltration, wo die Haltbarkeit und das Aussehen des Produkts entscheidend von den Filtrationseigenschaften abhängen. Aus diesem Grund kommen auch die für technische Filtrationen bekannten Holzfaserstoffe, die nur mechanisch zerkleinert, also nur physikalisch behandelt worden sind, für die Getränkefiltration nicht in Betracht, weil sie Extraktstoffe (Farbe, Geruch, Geschmack) abgeben.

Üblicherweise erfolgt die Bierfiltration in zwei Stu-

fen. In der ersten Stufe handelt es sich ^{in der Regel} um eine Anschwemmfiltration, bei der die Flüssigkeit eine angeschwemmte Schicht eines Filterhilfsmittels passiert. Dieser Stufe ist ^{häufig} eine ^{2. oder 3. Stufe (Mangroven, Kiesgur etc.)} Membranfiltration ^{oder dgl.} nachgeschaltet.

- 5 Das maßgebliche Filterhilfsmittel für die Anschwemmfiltration auf dem Getränke-, insbesondere Biersektor ist Kieselgur. ^{Ein hoher Prozentsatz} 99% der Weltbierproduktion werden mittels Kieselgurfiltration geklärt. Dies sind insgesamt mehr als 1,1 Mrd. hl Bier.

- 10 Der Gesamtbedarf an Filterhilfsmitteln liegt weltweit ~~derzeit~~ bei ca. 750.000 t pro Jahr, wobei der weitaus größte Anteil dieser Menge von anorganischen Stoffen wie eben Kieselgur, Perlitz oder Bentonit gestellt wird. Von dieser Gesamtmenge werden weltweit etwa 250.000 t bis 300.000 t pro
- 15 Jahr von der Getränkeindustrie verbraucht, zum großen Teil von Brauereien, aber auch von Herstellern von Wein und Fruchtsäften.

- Der Anteil von Filterhilfsmitteln, die auf organischen, nachwachsenden Rohstoffen basieren (Cellulose, Holzfaserstoffe etc.) ^{obwohl schon} beläuft sich bislang nur auf ca. 20.000 t pro Jahr. ~~Die~~ ^{ihre} Verwendung, im Vergleich zu anorganischen Filterhilfsmitteln, ^{bietet} ~~bietet~~ zahlreiche Vorteile, ^{welcher} denen jedoch ~~bislang auch einige Nachteile gegenüberstehen.~~
- 20

- So handelt es sich bei den organischen Filterhilfsmitteln um natürliche Materialien, deren Qualität nur in geringen Grenzen schwankt und deren Vorkommen in regelmäßigen Abständen erneuert werden kann. Zudem birgt die Verwendung von organischen Filterhilfsmitteln weder gesundheitliche Risiken noch schädliche Auswirkungen für Umwelt und Natur.
- 30 Pumpen und Förderelemente der Filtrationsanlagen werden aufgrund des nicht-abrasiven Verhaltens bestmöglich geschont. Schließlich lassen sich die verbrauchten Filterkuchen über Landwirtschaft, Kompostierung oder Viehverfütterung relativ leicht entsorgen.

- 35 Allerdings ^{sind,} Wie bereits erwähnt, sind ~~die organischen~~ ^{zwei Takt} Filterhilfsmittel ~~jedoch wesentlich, d.h.~~ um ein Mehrfaches teurer als Kieselgur oder sie besitzen Filtrationseigenschaften, die

- 3 -
nicht zu vollen Maß entsprechen

denen der Kieselgur ~~unterliegen sind~~.

Aus diesem Grund haben sich organische Filterhilfsmittel bisher gegen Kieselgur nicht in Szene setzen können bzw. sind allenfalls zusammen mit Kieselgur verwendet worden

5 (Aufsatz von J. Speckner "Cellulose als Filterhilfsmittel" in Z. "Brauwelt", Jahrgang 124 (1984), Heft 46, Seiten 2058 bis 2066, insbesondere Seite 2062, linke Spalte oben).

Kieselgur erweist sich jedoch in zunehmendem Maße als problematisch. Als ^{mineralischer} Naturstoff ist sie in ihrem Vorkommen begrenzt. Inzwischen muß bei Kieselgur mehr und mehr auf minderwertige Qualitäten zurückgegriffen werden, um dem hohen Bedarf der Industrie gerecht zu werden. Dies führt jedoch zu steigenden Aufwendungen für die Reinigung und Verarbeitung der Kieselgur, die langfristig deren wirtschaftliche Situation negativ beeinflussen könnte.

10

15

Von noch größerem Einfluß ist aber die Tatsache, daß die Anwender gegenüber der Kieselgur eine zunehmend kritische Haltung einnehmen.

Dies ist auf die Lungengängigkeit vieler natürlicher Mineralstoffe und auch der Kieselgur zurückzuführen, die aus arbeitsmedizinischer Sicht sehr ernst zu nehmen ist. Die World Health Organisation (WHO) stufte Kieselgur 1988 nach Tierversuchsreihen als kanzerogenen Stoff ein. Für die Handhabung gelten strenge Vorschriften, die in Deutschland mehr und mehr beachtet und durchgesetzt werden.

20

25

Ein weiterer Aspekt besteht darin, daß die Entsorgung der Kieselgur in Industrieländern zunehmend kritischer wird. Eine Einstufung als Sondermüll erschwert die Deponierung erheblich. Mit der Einführung der neuen TA Siedlungsabfall verschärft sich die Entsorgungssituation für Kieselgur weiter. In vielen Fällen verursacht die Entsorgung von als Filterhilfsmittel gebrauchter Kieselgur bereits Kosten von ca. 600,00 DM pro t Kieselgur, wenn ~~diese~~ ^{diese} in der Bierfiltration eingesetzt wurde bzw. 1500,00 pro t Kieselgur, wenn diese bei der technischen Filtration von Problemstoffen verwendet wurde.

30

35

Ausgehend von diesen drängenden Problemen, insbesondere auch

auf dem Gebiet der Bierfiltration, liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Kieselgurersatzstoff als Filterhilfsmittel zu entwickeln.

5 Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 wiedergegebene Erfindung gelöst.

Es sollen ~~also die~~^{alle} sensorisch^{en}, also farblich, geruchlich und/oder geschmacklich wirksamen Stoffe vor dem Einsatz als Filterhilfsmittel in ~~einem~~ ausreichendem Maß aus dem Filterhilfsmittel entfernt werden, so daß keiner dieser
10 Stoffe in nennenswertem Umfang in das Filtrat übergehen und dessen sensorische Eigenschaften beeinträchtigen kann. Die Partikel werden gewissermaßen sensorisch ausreichend neutralisiert, um als Filterhilfsmittel dienen zu können. Dabei ist wesentlich, daß die Behandlung nur gerade soweit getrie-
15 ben wird, wie es für diesen Zweck erforderlich ist. Der Energie- und Chemikalieneinsatz bleibt in einem vertretbaren Rahmen, sodaß das Produkt wirtschaftlich mit Kieselgur konkurrieren kann. Die Einwirkung ist also nicht so durchgreifend, wie es bei der Herstellung von Cellulose aus Holzfasern der Fall
20 ist. Überraschend wurde gefunden, daß durch eine Flüssigkeitsbehandlung eine ausreichende Neutralisierung der Partikel in sensorischer Hinsicht erreicht werden kann, ohne daß es gleichzeitig anzuwendender hoher Drücke und Temperaturen, großer Mengen scharfer Chemikalien und vielstündiger bis
25 tagelanger Behandlungszeiten bedarf.

Ausgangspunkt und bevorzugtes Anwendungsgebiet für die Erfindung ist zwar die Bier- und Getränkefiltration, doch ist die Erfindung nicht auf diesen Anwendungsbereich be-
schränkt.

30 Bei der bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgedankens umfassen die Partikel Holzpartikel (Anspruch 2), z.B. Holzfasern (Anspruch 3) oder insbesondere Holzerkleinerungsreste (Anspruch 4), also z.B. Sägemehl, Schleifmehl, Holzspäne, Hackspäne, Fräsabfall, Splitterholz und dergleichen.
35

Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung sind die Partikel mit verdünnter Lauge behandelt worden

- (Anspruch 5). Es ist jedoch eine Behandlung mit verdünnter Säure (Anspruch 6), mit einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel (Anspruch 7) oder auch nur mit Wasser (Anspruch 8) nicht ausgeschlossen, wobei nach den bekannten Regeln längere Einwirkungsdauer und höhere Temperatur das geringere Lösungsvermögen auszugleichen haben.

Die Holzpartikel, die demnach das Filterhilfsmittel bilden können, sollen tatsächlich noch den Holzcharakter haben, d.h. es soll nicht praktisch quantitativ das Lignin aus ^{dem Rohstoff / Holz} der Cellulose herausgelöst worden sein, wie es bei der Celluloseherstellung im Sulfit- oder Sulfatverfahren durch vielstündige Behandlung unter erhöhtem Druck bei weit über 100°C liegenden Temperaturen geschieht.

- Die Behandlungszeit bei der Erfindung kann insbesondere bei der Laugenbehandlung relativ kurz sein, z.B. unter zwei Stunden betragen, so daß sie sich um fast eine Größenordnung von der Behandlungszeit bei der Celluloseherstellung unterscheidet. Das Ziel ist die Entfernung nur der Anteile des Holzes, die im Hinblick auf den Verwendungszweck als Filterhilfsmittel unerwünscht sind, d.h. geschmackliche, geruchliche und/oder farbliche Wirkungen im Filtrat ausüben. Es handelt sich hierbei nicht in erster Linie um Lignin, sondern um Verbindungen wie ^{ätherische} ~~ätherische~~ Öle, Terpenöle und Terpenoide, Gerbsäuren, Fette und Wachse, phenolische Substanzen (Lignane, Phenylpropane, Cumarin) Stilbene, Flavonoide und dergleichen, die eine Menge von ^{ca.} ~~bis etwa~~ 4 bis 5 Gewichtsprozent^{en} des trockenen Holzes ausmachen. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen durch eine Behandlung mit verdünnten Laugen oder Säuren schon bei Umgebungstemperaturen unter Atmosphärendruck so weit aus dem Holz herausgelöst oder aber unwirksam gemacht werden können, daß die behandelten Holzpartikel für die praktische Verwendung als Filterhilfsmittel sensorisch ^{schon} hinreichend neutral sind. Es kommt nicht darauf an, daß eine ^{schon} scharfe Analyse keinerlei Rückstände der unerwünschten Art mehr feststellen kann, sondern daß z.B. ein mit dem Filterhilfsmittel gefiltertes Bier oder sonstiges Getränk bei der sensorischen Prüfung

keinen Holzgeschmack ^{oder} und Holzduft und keine braune Verfärbung erkennen läßt.

5 Gerade bei Holzpartikeln als Ausgangsprodukt kann das erfindungsgemäße Filterhilfsmittel besonders wirtschaftlich bereitgestellt werden. Die Kosten dürften in der gleichen Größenordnung wie die Kosten für Kieselgur liegen, aber nur etwa ein Drittel der Kosten für reine Cellulose betragen.

10 Es scheint auch so zu sein, daß die erfindungsgemäß behandelten Partikel eine oberflächlich zusätzlich aufgerauhte bzw. zerklüftete Struktur erhalten, die die Filtereigenschaften vorteilhaft beeinflusst.

Bei der Behandlung, die relativ zu den Behandlungsdauern der Celluloseherstellung kurzzeitig sein kann, wird das gesamte Volumen ~~jedes~~ ^{dann in diesem Guß} einzelnen Partikel ~~erfaßt~~, denn die sensorische Neutralität bleibt auch ^{bestehen}, wenn das Produkt nach der Laugenbehandlung weiter gemahlen wird. Es sind also nicht etwa im Innern unbehandelte Bereiche vorhanden, die durch die weitere Vermahlung offengelegt würden und dann dem Filtrat einen Holzgeschmack oder Holzduft verleihen könnten.

Die Mahlung bestimmt weitgehend die Filtrationseigenschaften. Bei feiner Mahlung ist ^{in der Regel die Konzentration der Filtration} ~~der notwendige Filterdruck~~ höher. Durch die Mahlung (Mikronisierung, Fibrillierung) ^{erfolgt} wird die Partikelform beeinflusst. Bei fasrigen Celluloseprodukten können diese z.B. mehr oder weniger fibrilliert sein. Die Mahlung kann auch in mehreren Schritten erfolgen, indem sich einer ersten Mahlung zur Herstellung der Partikel eine weitere Mahlung nach der Behandlung ^{oder} ~~und~~ vor oder nach der Trocknung anschließt.

30 Gemäß Anspruch 9 kann das Filterhilfsmittel mindestens zwei nach unterschiedlichen Verfahren zerkleinerte Anteile der Partikel enthalten, um die Filtrationseigenschaften den Erfordernissen entsprechend einstellen zu können.

35 Unter dem gleichen Aspekt kann das Filterhilfsmittel mindestens zwei auf unterschiedliche Abmessungen zerkleinerte Anteile der Partikel (Anspruch 10) und/oder mindestens zwei aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien (Pflanzenfa-

Siehe Anmerkungen zu Absatz 9!
Das ist mit Filterhilfsmittel, das aus aus einer Partikelgröße besteht.

sern) hergestellte Partikel enthalten.

Das Filterhilfsmittel kann auch andere, die Filtrationseigenschaften nicht beeinflussende Anteile, enthalten, z.B. Stärke (Anspruch 12).

- 5 Es kann auch eine Mischung mit anderen, d.h. nicht aus Pflanzenfasern bestehenden filteraktiven Anteilen sein (Anspruch 13), insbesondere mit mineralischen filteraktiven Anteilen (Anspruch 14), namentlich mit Kieselgur, was die Wirkung hätte, den Kieselguranteil und die damit einhergehenden eingangs erwähnten Probleme zu reduzieren.

- 10 Gemäß Anspruch 16 soll die größte Partikelabmessung der filtrierfertigen Filterhilfsmittel unterhalb 1,0 mm liegen.

- Da die Partikel durch Mahlung hergestellt sind, haben sie keine scharfe Größe, sondern eine Größenverteilung etwa nach einer Gauß'schen Kurve. Die Lage des Maximums dieser Kurve sei hier als größte Partikelabmessung verstanden.

Das erfindungsgemäße Filterhilfsmittel kann zur Bildung von Anschwemm-Filtererschichten in der gleichen Weise eingesetzt werden, wie es bisher bei Kieselgur der Fall war.

- 20 Die Erfindung erstreckt sich auch auf ein Verfahren gemäß Anspruch 17 zur Herstellung ^{des} Filterhilfsmittels, bei dem die Partikel während einer Einwirkungsdauer ⁱⁿ der Behandlungsflüssigkeit ^{digeriert} werden.

- Ein in Betracht kommender Temperaturbereich bei der Behandlung der Partikel ist der Bereich der Umgebungstemperatur, der zwar keinen Heizenergieaufwand ^{dafür} erfordert, aber längere Behandlungszeiten erfordert.

Ein weiterer praktikabler Bereich mit kürzeren Behandlungszeiten ist 50-130°C (Anspruch 19).

- 30 Ein wichtiges Verfahrensmerkmal bei der Behandlung der Partikel ist jedoch, daß die Behandlung auch bei Temperaturen unterhalb 100°C und gleichzeitig bei Atmosphärendruck stattfinden kann (Anspruch 20), was die für die Herstellung des Filterhilfsmittels benötigte Anlage wesentlich vereinfacht.

Die bevorzugte Arbeitsweise nach Anspruch 21 mit, unter Atmosphärendruck, verdünnter Lauge im Temperaturbereich von

- 70°C bis 90°C, der eine gegenüber der Umgebungstemperatur deutlich erhöhte, jedoch unter dem Siedepunkt liegende Temperatur bedeutet und den Einsatz von Druckgefäßen erübrigt, führt ~~zu~~ mit einem Minimum an apparativem und energetischem Aufwand zu einem brauchbaren Filterhilfsmittel.

"Verdünnte Lauge" soll eine wäßrige Lösung mit einem Anteil von 5 bis 10 Gew.-% der trockenen Lauge bedeuten (Anspruch 22).

- Bei der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Natronlauge verwendet (Anspruch 23).

- Die Einwirkungsdauer hängt abgesehen von Druck und Temperatur vom Lösungsvermögen der Behandlungsflüssigkeit für die unerwünschten Inhaltsstoffe ab und wird bei Wasser als Behandlungsflüssigkeit relativ am längsten sein. Bei verdünnter Lauge als Behandlungsflüssigkeit kommen auch keine Einwirkungsauern im Sekundenbereich in Betracht, sondern solche, die im Vergleich zu den bei der Celluloseherstellung notwendigen mehrstündigen bis tagelangen Einwirkungsauern kurz sind. Die Einwirkungsdauer ist zum Teil von der Partikelgröße abhängig.

- Sie bemißt sich im übrigen danach, daß gerade nur die sensorisch maßgeblichen Stoffe aus den Partikeln, insbesondere den Holzpartikeln entfernt werden sollen. Letzteres Ziel ist erreicht, wenn höchstens 10 Gew.-% atro der Holz-inhaltsstoffe entfernt werden (Anspruch 24), während es bei der Celluloseherstellung um die Befreiung von ^{maßgeblich} 30 % der Holz-inhaltsstoffe geht.

- Die Einwirkungsdauer kann bei einer Laugenbehandlung insbesondere zwischen 5 und 120 min. liegen (Anspruch 25).

- Die Stoffdichte, d.h. der Gewichtsanteil der Partikel in der verdünnten Lauge kann bei der Einwirkung der Lauge 5 bis 15 % betragen (Anspruch 26).

Die Partikel können nach der Einwirkungsdauer gewaschen, neutralisiert und getrocknet werden (Anspruch 27).

- Die Partikelgröße kann während der Behandlung bis zu 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 mm betragen (Anspruch 28).

Wie bereits erwähnt, ist es ohne Aufgabe der sensori-

* Was ist bei End-pH <> 7

schen Unbedenklichkeit möglich, die Partikel nach der Laugenbehandlung und dem Trocknen weiterzuzerkleinern (Anspruch 29).

Um im Hinblick auf die Filtereigenschaften eindeutige
5 Verhältnisse zu bekommen, empfiehlt es sich gemäß Anspruch 30, die Partikel nach der Laugenbehandlung und dem Trocknen zu klassieren.

Die Erfindung verkörpert sich auch in der Verwendung
von kleinteiligen Partikeln aus Pflanzenfasern, die während
10 einer Einwirkungsdauer einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksamen Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt, als Filterhilfsmittel (Anspruch 31), insbesondere wenn die Partikel nach dem Verfahren der Ansprüche 17 bis 30 behandelt worden sind (Anspruch 32).

15 Eine bevorzugte Verwendung erfolgt insbesondere in der Getränke-, insbesondere Bierfiltration (Anspruch 33).

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen
Behandlung der Pflanzenfaserpartikel wurden unbehandelte
Pflanzenfaserpartikel (Lignocel C 120) mit erfindungsgemäß
20 behandelten Pflanzenfaserpartikeln (EFC 1; EFC 2; EFC 120) *Siehe
auch
Anspr.*
verglichen.

Zur Darstellung der behandelten Pflanzenfaserpartikel
wurden in einem Misch- und Aufbereitungsreaktor bei 20° bis
25°C ohne zusätzliches Temperieren und ohne Rühren 330 g
Holzfasermehl (Partikelbereich: 70-150 µm), 3700 ml Wasser
und 15,8 g festes Natriumhydroxid digeriert (umgesetzt). Der
Feststoffgehalt lag unter 10 Gew.-%, die Retentionszeit
betrug mindestens 16 Stunden, der pH-Wert der wässrigen
Lauge lag nach 16 Stunden unter 11,3.

30 Die Natronlauge wurde über einen Kunststoff-Filter abgenutscht, der vorgetrocknete Naßkuchen wurde in heißem Wasser (70°C) aufgeschlämmt, so daß ein Feststoffgehalt unter 15 Gew.-% erreicht wurde. Es wurde mit Salzsäure (32 Gew.-%) auf einen End-pH-Wert von 4,0 bis 7,0 neutralisiert
35 und die Lösung über einen Kunststoff-Filter abgenutscht. Die anschließende Nachwaschung erfolgte mindestens zweimal mit jeweils 200 bis 500 ml heißem Wasser (70°C).

Zur Bestimmung der Ausbeute wurde dieser Naßkuchen 5 bis 10 mm dünn auf Folie aufgebracht und getrocknet.

An diesem Material wurden die Weiße und das Schüttgewicht bestimmt.

- 5 Die Ausbeute (atro) lag bei mindestens 97 Gew.-%, das heißt höchstens 3 Gew.-% der Bestandteile des eingesetzten Holzfasermehts wurden durch die Laugenbehandlung herausgelöst.

- 10 Die sensorische Prüfung erfolgte in einer wässrigen Aufschlammung, in der 1 g Produkt bei 100°C in 150 ml Wasser aufgeschlämmt worden war. An dieser Aufschlammung wurden Geruch und Geschmack geprüft.

- Um einen Eindruck zu gewinnen, was in dem unbehandelten Holzpartikelmaterial (Lignocel C 120) einerseits und dem der 15 Laugenbehandlung unterworfenen Holzpartikelmaterial (EFC 1; EFC 2; EFC 120) andererseits an extrahierbaren Stoffen noch enthalten ist, wurden die Materialien einer Extraktion in einer Soxlethapparatur unterworfen. Die Menge der in den Materialien enthaltenen noch extrahierbaren Inhaltsstoffe 20 sind ein Maß für die Eignung der Materialien als Filterhilfsmittel für sensorisch anspruchsvolle Filtrationen.

- Bei der Extraktion in der Soxlethapparatur wurden 5 g des auf einen Feuchtegehalt unter 10 Gew.-% getrockneten Produkts 5 Stunden mit 250 ml Ethanol/Wasser (1:1) extrahiert und der Extraktgehalt gravimetrisch bestimmt. 25

- Mit dem auf einen Feuchtegehalt unter 10 Gew.-% gepulverten Material wurde schließlich nach einer Arbeitsvorschrift der Firma Schenk eine Versuchsfiltration bei 20°C durchgeführt, bei der die Naßkuchenhöhe, der Darcy-Wert, das 30 Anströmverhalten und der Wasserwert bestimmt wurden.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der beigefügten Tabelle zusammengefaßt.

Die Beurteilung im sensorischen Bereich erfolgt nach Wertezahlen. 0 bedeutet gut, 10 bedeutet schlecht.

- 35 Es ist in der Tabelle zu sehen, daß das unbehandelte Material im Hinblick auf den Geruch einen Wert 8 aufweist, der wesentlich schlechter ist als die Werte der behandelten

Produkte EFC 1, EFC 2 und EFC 120.

Dasselbe gilt für den Geschmack, der bei dem unbehandelten Produkt ~~Lignozell~~ C 120 maximal schlecht zu beurteilen war. ^{Lignocel}

5 Während bei Trübung und Farbe der Extraktionslösung in der Soxlethapparatur wesentliche Unterschiede nicht zu verzeichnen sind, ist ein wichtiger Punkt die Extraktmenge. Bei dem unbehandelten Produkt Lignocel C 120 ließen sich noch 3,37% extrahieren, während die entsprechenden Werte der
10 behandelten Produkte um 1,0% liegen. Das bedeutet, daß durch die relativ milde Laugenbehandlung ein erheblicher Teil der extrahierbaren und beim Einsatz des Produkts als Filterhilfsmittel unter Umständen störenden Inhaltsstoffe bereits herausgelöst worden sind.

15 Zu beachten ist der durch die Laugenbehandlung des Produktes erhöhte Wasserwert, der ein Maß für die Durchlässigkeit des Filterhilfsmittels ist. Die Bestimmung des Wasserwertes erfolgt mit einem Labordruckfilter (Durchmesser 50 mm) und einem Wasserhochbehälter mit Niveauregelung. Zwischen dem Niveau des Wassers im Wasserhochbehälter und dem
20 Filterboden ist eine Differenz von 2 m einzuhalten.

Der Laborfilter wird mit einer angefeuchteten durchlässigen Celluloseschicht (Schenk D-Schicht mit der Siebseite nach unten) versehen und verschlossen. Anschließend
25 werden 25 g Filterhilfsmittel in 200 bis 300 ml reinem Wasser aufgeschlämmt und vollständig in den Laborfilter überführt. Der Laborfilter wird an den Wasserhochbehälter angeschlossen und entlüftet. Nach einer Minute werden 500 ml Wasser abfiltriert und anschließend die Zeit für die nächsten
30 100 ml Filtrat gestoppt. Der Wasserwert ergibt sich aus der gestoppten Zeit wie folgt:

$$\begin{array}{rcl} 35 & \text{Wasserwert} = & \frac{480}{\text{Zeit in Minuten}} \end{array}$$

Wenn sich hierbei ein Wasserwert kleiner 150 ergibt,

erfolgt die Bestimmung wie oben, jedoch unter Anwendung von nur 4 g Filterhilfsmittel. Dann ergibt sich

5

Wasserwert =

76,8

Zeit in Minuten.

10

Je kleiner also die Zeit ist, die eine bestimmte Wassermenge zum Durchströmen der Filterschicht benötigt, desto größer ist der Wasserwert. Es versteht sich, daß für exakt vergleichbare Wasserwerte für gleiche Naßkuchenhöhen gesorgt werden muß.

15

Durch die erfindungsgemäße Behandlung wird also der Durchlaß der aus dem Filterhilfsmittel gebildeten Filterschicht erhöht bzw. der Gegendruck erniedrigt.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, ist durch die Behandlung ein Produkt mit einem wesentlich verbesserten Wasserwert hergestellt.

20

DÜSSELDORF · ESSEN

PATENTANWÄLTE

DIPL.-PHYS. DR. PETER PALGEN
DIPL.-PHYS. DR. H. SCHUMACHER

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

UNSER ZEICHEN: Dr.P./ra/Wa
(4) 96 060

DÜSSELDORF, den 10.09.1996

RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO.
in 73494 Ellwangen-Holzmühle.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Filterhilfsmittel welches kleinteilige Partikel aus Pflanzenfasern umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksamen Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt.

2. Filterhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Holzpartikel umfassen.

3. Filterhilfsmitteln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Holzfasern umfassen.

4. Filterhilfsmitteln nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Holzerkleinerungsreste umfassen.

5. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Holzpartikel einer Behandlung mit einer unverdünnten Lauge unterzogen worden sind.

6. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Holzpartikel einer Behandlung mit einer unverdünnten Säure unterzogen worden sind.

7. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Holzpartikel einer Behandlung mit einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel unterzogen worden sind.

8. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Holzpartikel einer Behandlung mit Wasser unterzogen worden sind.

9. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei nach unterschiedlichen Verfahren zerkleinerte Anteile der Partikel enthält.

10. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei auf unterschiedliche Abmessungen zerkleinerte Anteile der Partikel enthält.

11. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Anteile aus mindestens zwei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien hergestellten Partikel enthält.

12. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es andere, die Filtrationseigenschaften nicht beeinflussende organische oder anorganische Anteile enthält.

13. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es andere filteraktive Anteile enthält.

14. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es andere mineralische filteraktive Anteile enthält.

15. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es Kieselgur enthält.

16. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die größte Partikelabmessung des filtrierfertigen Filterhilfsmittels unterhalb 1,0 mm liegt. *mischaarm*

17. Verfahren zur Herstellung des Filterhilfsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel während einer Einwirkungsdauer in der Behandlungsflüssigkeit digeriert werden. *mit!*

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit während der Behandlung im Bereich der Umgebungstemperatur liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit während der Behandlung 50-130°C beträgt.

Leerstelle! 50-130 °C

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit während der Behandlung unter 100°C liegt und die Behandlung unter Atmosphärendruck erfolgt. *Leerstelle! 100 °C*

21. Verfahren nach Anspruch 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit unverdünnter Lauge erfolgt und die Temperatur der Lauge während der Behandlung 70 bis 90°C beträgt. *70-90 °C*

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der verdünnten Lauge 5 bis 10

Gew.-% beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Lauge Natronlauge verwendet wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkungsdauer so bemessen wird, daß höchstens 10 Gew.-% atro der Holzinhaltsstoffe entfernt werden.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkungsdauer 5 bis 120 min beträgt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffdichte bei der Einwirkung der Lauge 2 bis 14 % beträgt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach der Einwirkungsdauer gewaschen, neutralisiert und getrocknet werden.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße bei der Behandlung bis zu 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 mm beträgt.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach der Behandlung und vor oder nach dem Trocknen weiter zerkleinert werden.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach der Behandlung und dem Trocknen klassiert werden.

31. Die Verwendung von kleinteiligen Partikeln aus Pflanzenerfasern, die einer Einwirkungsdauer einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch

wirksamen Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt, als Filterhilfsmittel.

32. Die Verwendung von kleinteiligen Partikeln aus Pflanzenfasern, die nach einem der Ansprüche 17 bis 30 hergestellt sind, als Filterhilfsmittel.

33. Die Verwendung nach Anspruch 31 oder 32 in der Getränke-, insbesondere Bierfiltration.

DÜSSELDORF · ESSEN

PATENTANWÄLTE

DIPL.-PHYS. DR. PETER PALGEN
DIPL.-PHYS. DR. H. SCHUMACHER

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

UNSER ZEICHEN: Dr.P./ra/Wa
(4) 96 060

DÜSSELDORF, den 10.09.1996

RET TENMAIER & SÖHNE GMBH + CO.
in 73494 Ellwangen-Holzmühle.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Das Filterhilfsmittel umfaßt kleinteilige Partikel aus Pflanzenfasern, die während einer Einwirkungsdauer einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksamen Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt.

TABELLE

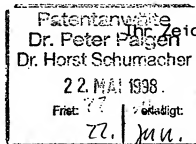
Produkt	Feuchte- gehalt	Geruch	Geschmack	Trübung	Farbe	Extrakt Gew.-%	Voll- gewicht	Schül- höhe	Maß- kuchen- höhe	Darcy Wert	Anström- verhalten	Wasser- wert
	Gew.-%						g/dm ³	mm	mm			ml·l ⁻¹
Lignocel C 120	9,0	8	10 (bitter)	1 (fast klar)	1-2 (farblos)	3,37	59,4	128	78 (250)	5,3	gut	770 (25 g)
EFC # 1	3,5	1	2-3 (mild)	0 (klar)	1-2 (farblos)	0,93	34,2	n. b.	21 (4 g)	7,3	gut	3934 (4 g)
EFC # 2	5,3	1	2-3 (mild)	0 (klar)	2 (farblos)	1,04	34,1	125	20 (4 g)	6,0	gut	3387 (4 g)
EFC 120	7,5	5	6 (neutral)	1 (klar)	2-3 (fast farblos)	0,98	36,8	131	18 (4 g) 79 (26 g)	6,0 7,8	gut gut	3840 (4 g) 1125 (25 g)

DEUTSCHES PATENTAMT

Deutsches Patentamt 80297 München

München, den 15. Mai 1998
Ferndurchwahl: (089) 2195-2822Aktenzeichen: 197 10 315.4-27
Anmeldernr.: 7950039
HerzogPatentanwälte
Palgen und Kollegen
Mulvanenstr. 2

40239 Düsseldorf



Aktenzeichen: 96 060 (4) P/e1

Erteilungsbeschuß

Auf die Anmeldung 197 10 315.4-27 des/der Herrn, Frau, Firma
Herzog, Stefan, 80333 München, DE;
wird ein vom 14.03.1997 an laufendes Patent
unter der Bezeichnung

Filterhilfsmittel

mit den Unterlagen gemäß beigefügter Ablichtung des Vordrucks
P2480, die Bestandteil dieses Beschlusses ist,

erteilt.

Das Patent führt die Nummer 19710315.

Die Erfindernennung unterbleibt antragsgemäß.

Auf die umseitig abgedruckte Rechtsmittelbelehrung wird hingewiesen.

Prüfungsstelle für Klasse B01D

Dipl.-Ing. Flaskamp

Empfangsbekanntnis

Bitte Anmelder/Inhaber * Aktenzeichen bei allen Eingaben angeben; bei Zahlungen auch Verwendungszweck. Hinweise auf der Rückseite beachten!